КИНЕТИКА ФОТОДИФФУЗИОННОЙ СБОРКИ КЛАСТЕРОВ АДАТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

А. Б. Даринский, О. В. Овчинников

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.10.2010 г.

Аннотация: построена физико-математическая модель кинетики диффузионной сборки малоатомных кластеров адатомов на поверхности кристалла и найдены временные зависимости концентраций кластеров, содержащих различные количества атомов. По экспериментальным данным о фотостимулированной вспышке люминесценции определена величина коэффициента фотодиффузии адатомов серебра на поверхности хлорида серебра.

Ключевые слова: фотодиффузионная сборка, концентрация кластеров, коэффициент фотодиффузии, фотостимулированная вспышка, малоатомные кластеры.

Abstract: the physic-mathematical model of the kinetics diffusion of a few-atomic adatom clusters linkage on a crystal surfaces is worked out. Temporary dependencies of concentration clusters, contained different atomic number, is found. By the photostimulated luminescence flash experimental data photodiffusion coefficient of silver adatoms on the chloride silver surfaces is determined. *Key words:* photodiffusion linkage, cluster concentration, photodiffusion coefficient, photostimulated flash, few-atom clusters.

введение

В настоящее время отдельным направлением современного материаловедения является разработка способов создания наноструктурированных материалов с заданными свойствами. Так, формирование адсорбированных кластеров на поверхности кристаллов, обеспечивают ряд новых уникальных свойств композитов, которые могут быть использованы в разнообразных оптических и оптоэлектронных приборах и устройствах. В частности, при формировании малоатомных кластеров серебра вблизи адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных кристаллов органических молекул красителей на два и более порядков увеличивается вероятность двухступенчатых межзонных оптических переходов, приводящих к возникновению сенсибилизированной антистоксовой люминесценции [5—7]. Низкопороговые нелинейные процессы, определяющие это явление, могут быть положены в основу создания новых элементов 3D-оптической памяти с недеструктивным люминесцентным считыванием, ограничителей мощности, высокоэффктивных полупроводниковых фотокатализаторов и т.п. На пути разработки перечисленных приложений существенным препятствием остается все еще нерешенная проблема целенаправленного и контролируемого формирования стабильных металлических и металлорганических нанокластеров с определенными размерами, строением и свойствами.

Использование эффекта существенного увеличения коэффициента поверхностной диффузии адатомов под действием света позволяет не только ускорить поатомную (atom-byatom) сборку атомных кластеров, начиная с двух- и трехатомных структур за счет ее стимуляции светом но и контролировать, (а, следовательно, управлять) ее стадиями.

Один из предлагаемых способов основан на использовании метода фотостимулированой вспышки люминесценции (ФСВЛ) и техники регистрации слабых световых потоков люминесценции, которые совместимы с получением в вакууме масс-спектрометрическим методом на поверхности реальных монокристаллов отдельных адатомов и монодисперсных малоатомных кластеров металла [8]. К настоящему времени с помощью такого подхода получены данные о спектрах фотоионизации адсорбированных атомов и димеров серебра на поверхности монокристаллов AgCl и ZnS [5]. Также в этой работе представлены экспериментальные данные, принципиаьлно доказывающие воз-

© Даринский А. Б., Овчинников О. В., 2010

можность контроля наиболее ранних стадий образования малоатомных кластеров, начиная с минимально возможных двух- и трехатомных структур.

Поэтому представляется перспективным более полное исследование кинетических закономерностей сборки атомных кластеров, их оптических свойств и физических механизмов, лежащих в основе сопутствующих процессов.

Целью настоящей работы является построение физико-математической модели кинетики диффузионной сборки малоатомных кластеров адатомов на поверхности кристалла и интерпретация экспериментальных данных ФСВЛ

При этом следует особо отметить, что моделирование проводится с учетом специфики исследований, проведенных в работе [5], когда фотодиффузия инициируется в результате зона-зонного возбуждения подложки с последующей рекомбинацией носителей заряда на глубокие ловушки — уровни адсорбированных атомов.

ДИФФУЗИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ АТОМНЫХ КЛАСТЕРОВ

Атомные кластеры различных размеров на поверхности кристаллического диэлектрика будут представляться кругами различных радиусов. Длина этого параметра по порядку величины совпадает с половиной размера кластера. В частности, для отдельных адатомов радиус круга можно положить равным постоянной решетки. Поскольку ниже будут рассматриваться довольно низкие температуры, при которых происходят исследуемые процессы образования поверхностных нанокластеров, будет предполагаться, что процессы распада сложных нанокластеров практически отсутствуют. В начальный момент времени на поверхности присутствуют только отдельные адатомы с поверхностной концентрацией n_0 , которая получается в результате приготовления образца.

Кинетика образования атомных кластеров на поверхности кристалла существенно зависит от условий присоединения отдельных атомов друг к другу. Ниже будут рассмотрены два крайних варианта.

В первом из них будет предполагаться, что отдельные адатомы диффундируют к некоторым центрам, обладающим реакционной способностью (РСЦ), на поверхности кристалла. Такими центрами являются различные точечные дефекты поверхности, например, выходы объемных дислокаций на поверхность кристалла, уступы на атомных ступеньках, вакансии и т. д., среднее расстояние между центрами обозначим буквой *l*, так что их поверхностная

концентрация центров $N = \frac{1}{l^2}$. Она определяется биографией кристалла и предположительно не меняется в процессе сборки атомных кластеров. При выполнении условия $n \le N$ эта модель будет адекватно отражать реальный процесс, не зависимо от условий захвата адатомов при их случайных встречах. Если это условие не будет выполняться, то модель будет правильно отражать реальную кинетику образования кластеров для слабо взаимодействующих адатомов, так чтобы энергия их связи была бы меньше их тепловой энергии.

Во втором варианте предполагается, что отдельные адатомы могут образовывать атомные кластеры в любой точке поверхности кристалла при условии их случайных встреч в процессе диффузии по поверхности кристалла. Эта модель адекватна при условии $n \gg N$.

Математической моделью первого процесса является уравнение диффузии адатомов по поверхности кристалла

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D\Delta n_1 \tag{1}$$

где *D* — коэффициент диффузии адатома по поверхности кристалла, облучаемого светом от внешнего источника, Δ — двумерный оператор Лапласа, n_1 — поверхностная концентрация адатомов, зависящая от положения точки и времени. В качестве начального условия принимается $n_1(x, y, 0) = n$, где n — концентрация адатомов после приготовления образца. Граничные условия, отражающие процесс необратимого прилипания адатома к РСЦ, записываются в виде $n_1(x_i, y_i, t) = 0$, где $n_1(x_i, y_i, t)$ концентрация адатомов на границе каждого центра. Аналитического решения уравнения (1) для случайного распределения адсорбированных атомов не существует, поэтому далее сформулируем более простую модель рассматриваемого процесса.

Для этого примем во внимание то обстоятельство, что, поскольку вблизи РСЦ концентрация адатомов достигает наименьшего значения, максимумы концентрации будут достигаться вблизи середины между соседними центрами захвата. Поэтому в среднем концентрация адатомов может находиться из решения более простого уравнения диффузии, записанного для одного центра, находящегося в центре круга радиусом l, записанного в полярной системе координат

$$\frac{\partial}{\partial t}n_{1}(r,t) = D\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}n_{1}(r,t)\right) \qquad (2)$$

где r — расстояние рассматриваемой точки от центра захвата адатомов. В качестве граничных условий примем $n_1(a,t) = 0$, где a — радиус центра захвата, $\frac{\partial}{\partial r} n_1(l,t) = 0$. Последнее условие отражает достижение максимума концентрации адатомов вблизи середины отрезка, соединяющего соседние ловушки.

При нахождении решения (2) примем во внимание, что за относительно малый промежуток времени $\approx l^2 / D$ после включения источника света в системе произойдет перестройка поля концентрации от постоянного значения к полю, удовлетворяющему сформулированным выше граничным условиям. В течении этого процесса, как будет очевидно из дальнейших результатов, захватывается относительно малая доля адатомов, которой можно пренебречь. Дальнейший процесс изменения концентрации адатомов протекает в относительно медленном самоподобном режиме, в котором концентрация адатомов уменьшается с течением времени с одинаковой относительной скоростью. Решение уравнения (2) можно представить в следующем виде:

$$n(r,t) = n(r) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{3}$$

где τ — характерное время уменьшения концентрации адатомов. Подстановка (3) в (2) приводит к уравнению

$$\frac{D}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dn(r)}{dr}\right) + \frac{1}{\tau}n(r) = 0$$
(4)

Решение этого уравнения имеет следующий вид:

$$n(r) = c_1 J_0(x) + c_2 Y_0(x), \quad x = r(D\tau)^{(-1/2)}$$
(5)

где $J_0(x), Y_0(x)$ — функции Бесселя.

Используя граничные условия для уравнения (2), получим систему линейных уравнений для неизвестных коэффициентов (5), с учетом соотношений

$$\frac{dJ_0(x)}{dx} = -J_1(x), \quad \frac{dY_0(x)}{dx} = -Y_1(x),$$

$$c_1J_0(a) + c_2Y_0(a) = 0 \quad c_1J_1(l) + c_2Y_1(l) = 0 \quad (6)$$

Равенство нулю определителя этой системы линейных уравнений позволяет получить формулу для характерного времени.

При нахождении аналитического выражения для определителя можно воспользоваться асимптотическими выражениями для функций Бесселя при малых значениях аргумента,

$$J_{0}(x) = 1 - \frac{x^{2}}{4} \qquad Y_{0}(x) = \frac{2\ln(x)}{\pi}$$
$$J_{0}(x) = \frac{x}{2} \qquad Y_{1}(x) = -\frac{2}{\pi x} + \frac{\ln\left(\frac{x}{2}\right)}{\pi x}, \qquad (7)$$

так как характерное время τ , как будет показано ниже, значительно меньше времени подстройки начального режима диффузии к самоподобному.

Подставляя (7) в определитель системы (6) и решая

полученное уравнение находим:

$$\tau = \frac{l^2 \left(1 + 2\ln\left(\frac{l}{a}\right)\right)}{4D} \approx \frac{l^2 \ln\left(\frac{l}{a}\right)}{2D} \tag{8}$$

Заметим, что характерное время установления самоподобного режима имеет порядок $\frac{l^2}{2D}$, поэтому оно не менее, чем на порядок меньше времени (8), так как предполагается,

меньше времени (8), так как предполагается, что расстояние между ловушками на порядки превосходит атомный размер, что находится в согласии экспериментальными характеристиками.

Скорость уменьшения концентрации адатомов дается выражением

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} e^{\frac{-t}{\tau}} \tag{9}$$

Отсюда можно определить поток адатомов v(t), приходящийся на один центр захвата

$$\mathbf{v}(t) = -\frac{n}{\tau N} e^{\frac{-t}{\tau}} \tag{10}$$

Кинетика фотодиффузионной сборки кластеров адатомов на поверхности кристалла

С помощью (10) можно найти концентрации РСЦ, захвативших различные количества адатомов как функцию времени. Для этого следует обратить внимание на тот факт, что в процессе диффузии атомы движутся независимо друг от друга. Это дает основание считать, что акты присоединения отдельных адатомов образуют пуассоновский процесс. Для этого процесса справедливо кинетическое уравнение

$$\frac{dp_0(t)}{dt} = -\mathbf{v}(t)p_0(t) \tag{11}$$

где $p_0(t)$ — вероятность отсутствия адатома на захватывающем центре в момент времени t. Решение этого уравнения, учетом (10) и условием достоверного отсутствия адатомов в РСЦ в начальный момент времени $p_0(0) = 1$, записывается в виде

$$p_0(t) = \exp\left(-g\left(1 - e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}\right)\right)$$
(12)

где $g = \frac{n}{N}$ — среднее число адатомов, прихо-

дящееся на один РСЦ. Эта величина определяется условиями приготовления образцов и может меняться в широких пределах от долей до сотен единиц.

Вероятности захвата РСЦ одного и более адатомов дается следующими выражениями

$$p_{1}(t) = p_{0}(t)\int_{0}^{t} \mathbf{v}(t_{1})dt_{1} = g\left(1 - e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}\right) \exp\left(-g\left(1 - e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}\right)\right)$$
(13)
$$p_{2}(t) = \frac{p_{0}(t)}{2}\left(\int_{0}^{t} \mathbf{v}(t_{1})dt_{1}\right)^{2} = \left(\frac{g\left(1 - e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}\right)}{2}\exp\left(-g\left(1 - e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}\right)\right)$$
(14)

$$p_{3}(t) = \frac{p_{0}(t)}{6} \left(\int_{0}^{t} \mathbf{v}(t_{1})dt_{1}\right)^{3} = \left(\frac{g\left(1-e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}\right)}{6}\exp\left(-g\left(1-e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}\right)\right)\right)^{3}} \exp\left(-g\left(1-e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}\right)\right)$$

$$p_{k}(t) = \frac{p_{0}(t)}{k!} \left(\int_{0}^{t} \mathbf{v}(t_{1})dt_{1}\right)^{k} = \left(\frac{g\left(1-e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}\right)}{k!} \exp\left(-g\left(1-e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}\right)\right)\right)$$
(15)
(15)
(16)

Отметим, что для вероятностей p_k выполняется условие нормировки для вероятностей $\sum_{k} p_k = 1.$



Рис. 1. Зависимость вероятности захвата одного адатома \mathbf{p}_1 реакционным центром от безразмерного времени $z = t / \tau$ при значениях g = 0, 2 (кривая 1), g = 1 (кривая 2), g = 5 (кривая 3)

Наличие максимума на кривой 3 обусловлено влиянием последующих присоединений адатомов к центру захвата. Он существует при выполнении условия g > 1. Наличие максимума на кривой 3 Рис. 1 обусловлено присоединением последующих адатомов к РСЦ, уже содержащих один захваченный адатом.

Временная зависимость относительной концентрации РСЦ, с двумя адатомами представлена на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость вероятности захвата двух адатомов р₂ центром захвата от безразмерного времени $z = t / \tau$ при значениях g = 0, 2 (кривая 1), g = 1(кривая 2), g = 5 (кривая 3)

Эта кривая также может иметь максимум, который появляется при выполнении условия g > 2 и объясняется присоединением третьего адатома к РСЦ.

Другим вариантом кинетики образования комплексов на поверхности кристалла является объединение атомов в любой точке на поверхности при их случайной встрече. Далее будет предполагаться, что температура образца достаточно мала, чтобы считать, что термофлуктуационные распады образовавшихся комплексов отсутствуют. Учитывая слабую логарифмическую зависимость времени жизни одиночных адатомов от размера захватывающего центра (8), будем считать, что они имеют одинаковую способность к захвату адатомов. В этих предположениях, используя результаты для предыдущей модели, кинетическое уравнение процесса можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}n_{1} = -2D_{1}n_{1}^{2} - D_{1}n_{1}s, \quad \frac{\partial}{\partial t}s = D_{1}n_{1}^{2}, \quad (18)$$

где $s = n_2 + n_3 + n_4 + \dots, D_1 = \frac{D}{\ln\left(\frac{l}{a}\right)}.$ Кинети-

ческое уравнение (17) отражает процесс уменьшения концентрации одиночных адатомов из-за их объединения в димеры и параллельного процесса образования более сложных комплексов. Вторым уравнением (18) учитывается изменение суммарной концентрации сложных комплексов вследствие объединения одиночных адатомов.

Система нелинейных уравнений (17), (18) допускает точное решение. Для его нахождения делим второе уравнение на первое, в результате получим уравнение для $s = s(n_1)$

$$\frac{ds}{dn_{1}} = -\frac{n_{1}}{2n_{1} + s}$$
(19)

Решение этого уравнения выражается через функцию Ламберта в следующем виде:

$$s(n_{_{1}}) = n_{_{1}} \left(\frac{1}{Lambert W(\frac{en_{_{1}}}{n})} - 1 \right)$$
(20)

Функция Ламберта y(x) задается неявно с помощью уравнения $ye^y = x$

На рис. 3 изображена зависимость $s \ / \ n \$ от $z = \frac{e n_1}{n} \, .$



Рис. 3. Зависимость суммы многочастичных атом-

ных кластеров s / n от параметра $z = \frac{en_1}{n}$

Подстановка (20) в (17) приводит к уравнению

$$\frac{\partial}{\partial t}n_{1} = D_{1}n_{1}^{2}\left(1 + 1 / LambertW\left(\frac{en_{1}}{n}\right)\right). (21)$$

Решение этого уравнения с начальным условием $n_1(0) = n$ представляется через интеграл от элементарных функций в следующем виде

$$n_1(t) = \frac{Ze^Z}{e}n \tag{22}$$

Где Z — корень уравнения tDn - eEi(1, Z) + eEi(1, 1)Dn = 0,

$$Ei(1,z) = \int_{1}^{\infty} \frac{e^{-kz}}{k} dk$$
 — экспоненциальный ин-

теграл. Численное выражение Ei(1,1) = 0,22.

Это решение показывает, что кинетики образования кластеров в рассматриваемом варианте определяется характерным временем

$$\boldsymbol{\tau}_{1} = e / (nD_{1}), \tag{29}$$

которое находится в обратной зависимости от начальной концентрации адатомов. Поэтому скорость процесса должна существенно возрастать с ее увеличением.

Результаты численного расчета зависимости $\frac{n_1}{n}$ как функции безразмерного времени представлены на рис. 4.



Puc. 4. Зависимость $\frac{n_{_{1}}}{n}~$ от безразмерного времени $\frac{t}{\tau_{_{1}}}$

В начальный промежуток времени, когда количество парных и тройных кластеров мало, временная зависимость концентрации одиночных адатомов хорошо апроксимируется гиперболой

$$n_1(t) = \frac{n}{1 + 2D_1 nt}$$
(30)

которая получается как решение уравнения (17), в котором отброшено второе слагаемое его правой части. При больших временах эта зависимость приближается к экспоненте. Ниже воспользуемся аналитическим выражением (30) для нахождения временных зависимостей двойных и тройных атомных кластеров, которые будут адекватны для времен, не превосходящих характерного времени (29). Запишем соответствующие кинетические уравнения

$$\frac{dn_3}{dt} = D_1 n_1 n_2 - D_1 n_1 n_3, \frac{dn_2}{dt} = D_1 n_1^2 - D_1 n_1 n_2$$
(31)

Подставляя (30) в (31), и, решая полученное линейное дифференциальное уравнение, придем к следующим выражениям:

$$n_2 = \frac{n\ln(1+nD_1t)}{1+nD_1t}$$
(32)

$$n_3 = \frac{n\ln(1+nD_1t)^2}{2(1+nD_1t)} \tag{33}$$

Зависимости (32) и (33) представлены на рис. 5.



Рис. 5. Зависимости относительной концентрации двухатомных (32) и трехатомных (33) кластеров ${\rm n_2}$ и ${\rm n_3}$ соответственно от безразмерного времени $z=nD_{\rm l}t$

Они имеют максимумы, что позволяет, используя данные ФСВЛ, определить численные значения коэффициента поверхностной диффузии адатомов. Максимум на кривой для двухатомных кластеров достигается при $z = e - 1 \approx 1, 7..$

Далее оценим коэффициент фотодиффузии атомов серебра по поверхности кристалла хлорида серебра, используя экспериментальные данные [5]. В этой работе на поверхность кристалла методом масс-спектроскопического напыления наносились ионы серебра при температуре 77°K, с достижением концентраций порядка $6 \cdot 10^8 sm^{-2}$, что соответствует среднему расстоянию между адатомами, равному, по порядку величины, нескольким сотням межатомных расстояний. Характерное время образования димеров в условиях облучения светом

имело порядок 10^2 сек. Используя соотношение $nD_1t = 1.7$, приходим к следующей величине к о э ф ф и ц и е н т а ф о т о д и ф ф у з и и $0,8 \cdot 10^{-10} sm^2$ / sec. Полагая энергию активации темновой диффузии $\approx 0.15 ev$, найдем величину коэффициента диффузии $0,3 \cdot 10^{-12} sm^2$ / sec. Поскольку коэффициент фотодиффузии почти на два порядка больше коэффициента термоактивационной диффузии, процессы сборки атомных кластеров контролируется световым воздействием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные соотношения позволяют по экспериментальным данным ФСВЛ определять параметры атомных кластеров на поверхности кристаллов, что будет предметом дальнейшей работы в этом направлении.

В частности планируется, используя результаты моделирования и оценок характеристик фотодиффузии, определить эксперементально такие параметры, как коэффициенты темновой термоактивированной и фотостимулированной диффузии, исходя из расчета поверхностных концентраций ди- и тримеров с учетом реальных свойств поверерхности подложки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бонч-Бруевич А. М. Оптические методы создания, исследования и модификации металлических наноструктур на поверхности прозрачных диэлектрических материалов / А. М. Бонч-Бруевич [и др.]. // Оптический журнал. — 2005. — Т. 72. — № 12. — С. 3—12.

Даринский А. Б., аспирант физического факультета, кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет

E-mail: opt@phys.vsi.ru Тел.: (4732)77-27-27

Овчинников О. В., доктор физико-математических наук, зав. кафедрой оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет

E-mail: opt@phys.vsi.ru Te.: (4732)36-32-28 2. Вартанян Т. А. Фотовозбуждение и фоторегистрация атомных движений на поверхности твердых тел. / Т. А. Вартанян // Оптический журнал. — 2006. — Т. 73. — № 6. — С. 30—38.

3. Brune H. The remarkable difference between surfaces and step atoms in the magnetic anisotropy of two dimensional nanostructures / H. Brune [etc.] // Nature Mater. — 2003. — V. 2. — N. 12. — P. 778.

4. *Латышев А. Н.* Фотостимулированное формирование центров антистоксовой люминесценции в ионно-ковалентных кристаллах / А. Н. Латышев, О. В. Овчинников, С. С. Охотников, М. С. Смирнов, В. Г. Клюев // ПТЭ. — 2004. — № 6. — С. 119.

5. Латышев А. Н. Спектрально-контролируемая поатомная фотосборка кластеров серебра на поверхности ионно-ковалентных кристаллов. / А. Н. Латышев [и др.] // Оптика и спектроскопия. — 2010. — Т. 109. — № 5. — С. 719—728.

6. Овчинников О. В. Фотостимулированное формирование центров сенсибилизированной антистоксовой лиминесценции в микрокристаллах AgCl(J) / О. В. Овчинников [и др.] // Оптика и спектроскопия. — 2007. — Т. 103. — № 3. — С. 497—504.

7. Kluev V. G. Up-conversion photoluminescence at $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$ with adsorbed natural-organic complexes / V. G. Kluev [etc.] // Luminescence: J. of Bion. Chem. Lum. — 2010. — Vol. 25. — P. 275—277.

8. Латышев А. Н. Метод определения спектров ионизации монодисперсных адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных кристаллов кластеров благородных металлов / А. Н. Латышев [и др.] // ПТЭ. — 2004. — № 6. — С. 119—124.

9. Полякова В. И. Кинетика поверхностных явлений при фотоиндуцированном латеральном взаимодействии между частицами / В. И. Полякова, Г. Г. Телегин // Химическая физика. — 1991. — Т. 10. — № 2.

Darinskii A. B., postgraduate student, Department of optics and spectrography. Voronezh State University

E-mail: opt@phys.vsi.ru Tel.: (4732)77-27-27

Ovchinnikov O. V., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Optics and Spectrography Department. Voronezh State University

E-mail: opt@phys.vsi.ru Tel.: (4732)36-32-28